

6. Rudolph Fittig: Ueber Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren.

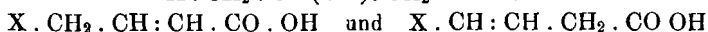
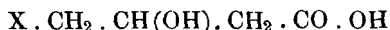
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 2. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Laufe der Untersuchung, über welche ich (diese Berichte XXIV, 82) bereits eine kurze Mittheilung gemacht habe, bin ich unter der emsigen Mitwirkung einer Anzahl jüngerer Chemiker zur Kenntniss einer Reihe von neuen Thatsachen gelangt, von denen mir einige interessant genug erscheinen, um darüber schon vor dem Abschluss der ganzen Arbeit kurz zu berichten.

Zunächst hat sich ergeben, dass beim Kochen mit 10procentiger Natronlauge die Umwandlung in isomere Säuren, soweit unsere Versuche reichen, ausnahmslos bei allen aus den Paraconsäuren entstehenden β - γ -ungesättigten Säuren stattfindet. Das wichtigste Ergebniss unserer neueren Versuche ist aber, dass die Umwandlung niemals eine vollständige ist und dass sie auch keine vollständige sein kann, weil ihr durch die umgekehrte Umwandlung eine bestimmte Grenze gesetzt ist. Neben den neuen ungesättigten Säuren entstehen, wie ich schon früher erwähnt habe, regelmässig die durch Anlagerung von Wasser gebildeten β -Oxysäuren und zwischen diesen Oxysäuren und den beiden ungesättigten Säuren stellt sich bei jedem Versuch ein wahrscheinlich von der Concentration der Natronlauge abhängiger Gleichgewichtszustand her, welcher nicht überschritten werden kann.

Die reinen Oxysäuren spalten nämlich, wenn sie unter den gleichen Versuchsbedingungen mit Natronlauge gekocht werden, wieder Wasser ab und gehen theilweise in ungesättigte Säuren über. Dabei entstehen in überwiegender Menge die α - β -ungesättigten Säuren aber regelmässig auch gewisse, nicht ganz unbeträchtliche Mengen der β - γ -Säuren. Die reinen α - β -ungesättigten Säuren ihrerseits gehen beim Kochen mit Natronlauge ziemlich leicht in Oxysäuren über und da bei der Wasserabspaltung aus diesen auch die ursprünglichen β - γ -Säuren regenerirt werden, so ist es selbstverständlich, dass auch die ganz reinen α - β -ungesättigten Säuren beim Kochen mit Natronlauge zum Theil in die isomeren β - γ -Säuren übergehen und dass nothwendiger Weise sich ein Grenzverhältniss zwischen den drei Körpern



herstellen muss.

Diese merkwürdigen Beziehungen der drei Säuren zu einander sind zuerst von Hrn. Baker bei der Hydrosorbinsäure beobachtet und darauf bei mehreren anderen Säuren, ganz besonders von Hrn.

Feurer bei der Isoheptylensäure aus Isopropylparaconsäure in allen Einzelheiten quantitativ verfolgt worden, so dass der thatsächliche Vorgang bei den Umlagerungen als sicher festgestellt angesehen werden kann. Nur die Frage, ob alle Vorgänge durch die intermediäre Bildung der β -Oxysäuren veranlasst werden, ist sehr schwer zu entscheiden. Ich neige noch immer der Meinung zu und mehrere neue Beobachtungen bestärken mich darin, dass der primäre Vorgang die Umwandlung der β - γ -ungesättigten Säuren in die α - β -Säuren ist und dass die β -Oxysäuren erst secundär aus den α - β -Säuren entstehen, aber einen einwandfreien Beweis dafür zu liefern, bin ich nicht im Stande. Die Annahme, dass die primär aus den β - γ -Säuren gebildeten Körper die β -Oxysäuren sind, würde allerdings den ganzen Vorgang jetzt viel leichter verständlich machen und vielleicht ist sie auch die richtige.

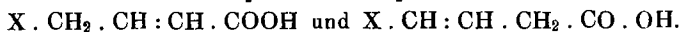
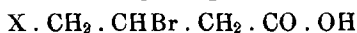
Die neuen, durch die Umlagerung gebildeten ungesättigten Säuren unterscheiden sich von den isomeren β - γ -Säuren durch einen viel höheren Schmelzpunkt — sie sind der Mehrzahl nach bei gewöhnlicher Temperatur fest und krystallisiren gut — sowie durch einen um nahezu 10° höher liegenden Siedepunkt. Diese Siedepunktdifferenz ist annähernd die gleiche, wie zwischen Crotronsäure und Isocrotronsäure, wie zwischen Tiglinsäure und Angelikasäure, aber alle Thatsachen sprechen dagegen, dass die neuen Säuren nur sogenannte Raumisomere der β - γ -Säuren sind. Sie verhalten sich bei allen Reactionen wie die bekannten α - β -ungesättigten Säuren. Verdünnte Schwefelsäure, welche die β - γ -Säuren in wenigen Minuten quantitativ in die isomeren γ -Lactone verwandelt, lässt die neuen Säuren ganz unverändert, so dass eine quantitative Trennung derselben von den β - γ -Säuren äusserst leicht ist. Dadurch gerade ist die Reindarstellung der neuen Säuren zu einer sehr einfachen Operation geworden und nur dadurch ist uns die oben erwähnte quantitative Verfolgung des Vorgangs bei der Umlagerung ermöglicht worden.

Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium gehen die neuen ungesättigten Säuren in beständige, zur Lactonbildung nicht befähigte Dioxysäuren über, während die isomeren β - γ -ungesättigten Säuren unter den gleichen Umständen unbeständige, sehr leicht in neutrale Oxylactone übergehende Säuren liefern.

Mit Brom geben sie meist gut krystallisirende Additionsproducte, die verschieden von denen sind, welche aus den entsprechenden β - γ -Säuren entstehen. Auch mit Bromwasserstoff liefern sie durchaus andere Verbindungen, als die entsprechenden β - γ -Säuren. Während die aus letzteren entstehenden einfach gebromten Säuren beim Kochen mit Wasser glatt Lactone geben, liefern die isomeren Verbindungen aus den neuen Säuren bei der gleichen Behandlung keine Lactone, sondern ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Oxysäuren (und zwar

die nämlichen, welche bei der Umlagerung der β - γ -Säuren auftreten) und ausserdem wird ein erheblicher Theil der ungesättigten Säure regenerirt. Das ist, wie meine früheren Arbeiten gezeigt haben, aber genau das Verhalten der aus den α - β -ungesättigten Säuren entstehenden β -gebromten Säuren. Die scharfen Trennungsmethoden, über welche wir jetzt disponiren, haben es uns aber ermöglicht, den Nachweis zu führen, dass bei der Abspaltung des Bromwasserstoffs neben der ursprünglichen Säure auch eine gewisse Menge der isomeren β - γ -Säure gebildet wird. Mich überraschte das anfänglich sehr und es lag mir deshalb sehr daran, jeden etwaigen Irrthum auszuschliessen und mit unzweifelhaft einheitlichen, gut krystallisirenden Verbindungen diese Thatsachen qualitativ und quantitativ festzustellen. Das ist geschehen und an der Richtigkeit der Beobachtung ist nicht zu zweifeln.

Es wiederholt sich hier also der Vorgang, den wir beim Kochen der Oxyssäuren mit Natronlauge beobachtet haben und der, wie ich hinzufügen kann, in gleicher, nur quantitativ verschiedener Weise auch bei der trocknen Destillation derselben Oxyssäuren stattfindet. Wie hierbei das zur Wasserbildung erforderliche Wasserstoffatom gleichzeitig bald dem α -, bald dem γ -Kohlenstoffatom entzogen wird, so findet das Gleiche bei der Abspaltung des Bromwasserstoffs statt:



Hauptprocess

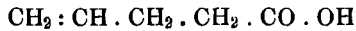
Nebenprocess

Aus der Rückbildung der β - γ -Säuren könnte man den Schluss machen, dass die neuen ungesättigten Säuren keine wirklichen α - β -Säuren seien, weil ein solcher Vorgang bisher in keinem Falle bei α - β -Säuren beobachtet ist ¹⁾, allein es ist zu bedenken, dass zur Zeit als meine darauf bezüglichen Arbeiten ausgeführt wurden, die Lactone

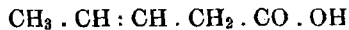
¹⁾ Die Beobachtungen von Zincke und Küster bei der Propylidenessigsäure (diese Berichte XXIV, 908) können wohl kaum in Betracht kommen, da weder sie noch Komnenos eine ganz einheitliche Säure unter Händen hatten. Bei der Einwirkung von Propionaldehyd auf Malonsäure und nachheriger Destillation des Productes werden drei isomere Säuren $C_5H_8O_2$ erhalten, mit deren genauem Studium Hr. Mackenzie noch beschäftigt ist. Die von Hrn. Ott (diese Berichte XXIV, 2600) beschriebenen Versuche, welche auf meine Veranlassung und unter meiner Leitung, ja zum Theil von mir allein ausgeführt, aber gegen meinen Willen publicirt sind, geben auch noch kein klares Bild von dem wirklichen Sachverhalt, denn es ist nicht nachgewiesen, dass die eine der beiden untersuchten Säuren wirklich Propylidenessigsäure oder überhaupt nur eine α - β -Säure ist. Die dritte Säure aber, welche ein nicht oder schlecht krystallisirendes, in Alkohol leicht lösliches Baryumsalz giebt, ist bisher gar nicht untersucht und doch tritt sie gerade in verhältnissmässig grosser Menge auf.

noch unbekannt waren und mir nicht die scharfen Erkennungs- und Trennungsmittel wie heute zur Disposition standen. Weitere Untersuchungen, die ich schon in Angriff genommen habe, werden zeigen, ob die Bildung kleiner Mengen von β - γ -Säuren nicht ein allgemein stattfindender Process bei der Zersetzung der β -gebromten Säuren ist.

Ein anderes bemerkenswerthes Ergebniss unserer Versuche scheint mir die Thatsache zu sein, dass die Allylessigsäure

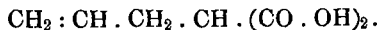


sich anders verhält als die β - γ -Säuren und bei mehrtägigem Kochen mit 10 procentiger Natronlauge nicht verändert wird, ja dass man sogar die Concentration der Natronlauge verdoppeln kann, ohne dass eine nachweisbare Umlagerung der Säure stattfindet. Hr. Spenser hat nach allen diesen successiven Operationen von der angewandten Allylessigsäure schliesslich 90 pCt. in unverändertem, ganz reinem Zustande zurückgewonnen. Dagegen wird die isomere Aethylidenpropionsäure



wie die übrigen β - γ -Säuren in eine isomere Säure umgewandelt, die ein in Alkohol leicht lösliches Baryumsalz giebt und die sehr wahrscheinlich identisch mit der einen von den aus Propionaldehyd und Malonsäure entstehenden Säuren ist.

Eine gleiche Indifferenz wie die Allylessigsäure beim Kochen mit Natronlauge zeigt auch die Allylmalonsäure



Bei diesen beiden Säuren ist aber gerade die Möglichkeit der Bildung einer Methylgruppe durch Anreichern des einen Kohlenstoffatoms mit Wasserstoff auf Kosten des andern gegeben und nach Faworsky¹⁾ hätte man gerade hier eine besondere Umlagerungsfähigkeit erwarten sollen. Diese Regel trifft demnach, wie auch Baeyer²⁾ schon bemerkt hat, nicht in allen Fällen zu. Es sind bei diesen Umwandlungen noch andere Einflüsse maassgebend.

Auch der zweite Theil unserer Untersuchung, die Umlagerung der Lactonsäuren (Paraconsäuren) in die ungesättigten zweibasischen mit der Ita-, Citra- und Mesaconsäure homologen Säuren und die Zurückverwandlung dieser in die Lactonsäuren, ist wesentlich weiter gekommen. Wir kennen jetzt genau die Methyl-, Aethyl-, Dimethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Hexyl- und Phenylitaconsäure und von allen diesen Säuren auch die entsprechenden Citra- und Mesaconsäuren. Die Bedingungen, unter welchen die

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 44, 212.

²⁾ Ann. d. Chem. 269, 150.

wechselseitige Umlagerung in jeder dieser aus vier isomeren Säuren bestehenden Gruppe stattfindet, sind eingehend studirt worden, sodass dieser Theil der Untersuchung nahezu abgeschlossen ist und demnächst ausführlich publicirt werden kann. Bis dahin verschiebe ich die Einzelbeschreibung der vielen neuen, zum grössten Theil prächtig krystallisirenden Verbindungen.

Im Allgemeinen trafen wir bei den Homologen auf die gleichen Verschiedenheiten, welche die Anfangsglieder zeigen, sowohl im chemischen Verhalten, wie hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften. Alle Citraconsäuren, auch die mit hohem Mol. Gewicht sind sehr leicht löslich in Wasser und schmelzen unter oder wenig über 100° , unter Spaltung in Wasser und Anhydrid, bei den Ita- und Mesaconsäuren dagegen nimmt die Löslichkeit in Wasser mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab. Die Itaconsäuren schmelzen nur unter gleichzeitiger Zersetzung und deshalb nicht ganz regelmässig, die Mesaconsäuren dagegen glatt und ohne Zersetzung, obgleich sie meistens den höchsten Schmelzpunkt besitzen. Im Gegensatz zu der Fumarsäure und Mesaconsäure sind die homologen Säuren durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Die Mesaconsäuren haben sich als identisch erwiesen mit den von Demarçay als Oxytetrin-Oxyptensäure etc. beschriebenen Verbindungen, was nach den Versuchen von Gorbow ¹⁾, Cloëz ²⁾ und Walden ³⁾ zu erwarten war.

Die Umwandlung der Itaconsäuren in die Citraconsäuren haben wir stets durch trockene Destillation bewirkt ⁴⁾. Dabei gehen aber immer ansehnliche Mengen des Itaconsäure-Anhydrids mit über und letzteres wird zum Hauptproduct, wenn die Destillation unter sehr verringertem Druck erfolgt. Die Teraconsäure (Dimethylitaconsäure) ist die einzige von den untersuchten Säuren, welche bei der Destillation im Vacuum glatt und ausschliesslich ihr eigenes schön krystallisirendes Anhydrid liefert, aber bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck entsteht daneben auch bei ihr das isomere

¹⁾ Diese Berichte 21, Ref. 180.

²⁾ Bull. soc. chim. [3] 3, 602.

³⁾ Diese Berichte 24, 2025.

⁴⁾ Es folgt hieraus von selbst, dass bei der trockenen Destillation der Paraconsäuren regelmässig neben den Itaconsäuren auch die Anhydride der Citraconsäuren auftreten müssen und bei unseren neueren Arbeiten, bei denen es sich um die Darstellung grösserer Quantitäten der einbasischen β - γ -ungesättigten Säuren durch Destillation der Paraconsäuren handelte, haben wir das vollkommen bestätigt gefunden. Die Reindarstellung der einbasischen Säuren ist dadurch sehr erschwert und lässt sich nicht durch blosse Destillation mit Wasserdämpfen oder für sich erreichen. Man muss die Salze darstellen, diese von den citraconsauren Salzen trennen und dann daraus die Säuren wieder frei machen.

Dimethylcitraconsäure-Anhydrid, wemngleich in erheblich geringerer Menge als bei den anderen Säuren.

Die Trennung der Citraconsäuren von den Itaconsäuren (und den anderen isomeren Säuren) lässt sich durch Destillation mit Wasser quantitativ ausführen. Alle Citraconsäuren spalten sich beim Kochen mit Wasser und die Anhydride destilliren mit dem Wasser über, während die anderen Säuren zurückbleiben. Wir haben uns durch Versuche mit den reinen Citraconsäuren überzeugt, dass selbst bei mehrtägigem Kochen mit Wasser keine oder höchstens eine spurenweise Umwandlung in die Itaconsäuren stattfindet.

Etwas anders als die übrigen Itaconsäuren verhält sich nach den von Hrn. Brooke ausgeführten Versuchen die Phenylitaconsäure. Bei der trockenen Destillation, auch im Vacuum, erleidet sie eine so tief gehende Zersetzung, dass man überhaupt nur sehr wenig Destillationsproduct erhält. Dagegen giebt sie beim blossen Schmelzen, am besten im Vacuum, leicht Wasser ab und verwandelt sich fast glatt in ihr Anhydrid, welches in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist, aber aus Chloroform umkrystallisirt werden kann und zwischen 163 und 166° unter Gelbfärbung schmilzt. Siedendes Wasser verwandelt es glatt in die Phenylitaconsäure zurück. Ohne tief greifende Zersetzungen lässt es sich nicht destilliren, aber beim jedesmaligen Schmelzen geht es zu einem geringen Theile in das isomere Phenylcitraconsäure-Anhydrid über, welches aus der rasch abgekühlten Masse mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen und durch Umkrystallisiren in farblosen Prismen erhalten werden kann, die schon bei 60° schmelzen und von warmem Wasser langsam in die in Wasser sehr leicht lösliche Phenylcitraconsäure verwandelt werden. Die auffallende Verschiedenheit, welche die Phenylgruppe bewirkt, besteht aber darin, dass das Phenylcitraconsäure-Anhydrid, wenn es über seinen Schmelzpunkt, auf 160—165°, erhitzt wird, sich augenblicklich wieder fast vollständig in das isomere Itaconsäure-Anhydrid umlagert. Darin liegt die Ursache, dass die Darstellung einigermaassen erheblicher Mengen des Phenylcitraconsäure-Anhydrids so äusserst mühsam ist. Bildung und Rückverwandlung finden hier bei annähernd derselben Temperatur statt. Ich habe einen Augenblick geglaubt, dass diese Rückverwandlung eine allgemeine Reaction der Citraconsäure-Anhydride sein könnte und dass die Umwandlung der Citraconsäure und aller ihrer Homologen in die entsprechenden Itaconsäuren beim Erhitzen mit Wasser auf 130—160° darauf zurückzuführen sei, allein reines gewöhnliches Citraconsäure-Anhydrid gab, als es in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden auf 125—130° und bei einem zweiten Versuche auf 160° erhitzt war, beim nachherigen Behandeln mit Wasser keine Itaconsäure.

Die Umwandlung der Citraconsäuren in die Mesaconsäuren erfolgt am leichtesten mittelst wenig Brom am Lichte. Wir lösen die Citraconsäuren in reinem Chloroform ohne Anwendung von Wärme, fügen einige Tropfen einer verdünnten Lösung von Brom in Chloroform hinzu und setzen das verschlossene Gefäss in helles zerstreutes Licht oder besser noch in directes Sonnenlicht. Die Ausscheidung der in Chloroform nicht löslichen Mesaconsäuren beginnt an der Seite, von welcher das Licht kommt, fast momentan und in wenigen Minuten, bisweilen schon nach einigen Secunden ist die ganze Flüssigkeit in einen Krystallbrei verwandelt. Man filtrirt, fügt zu dem Filtrat, wenn es entfärbt ist, abermals einige Tropfen der Bromlösung, und wartet einige Minuten, ob im Sonnenlicht nochmalige Abscheidung stattfindet. Die abfiltrirten und mit wenig Chloroform gewaschenen Mesaconsäuren sind bromfrei und sofort chemisch rein. Wir haben so bei den meisten Versuchen innerhalb weniger Minuten über 80 pCt. vom Gewicht der angewandten Citraconsäuren an Mesaconsäuren erhalten, nur in einzelnen Fällen, namentlich bei der Dimethylcitraconsäure (aus Teraconsäure), findet die Abscheidung langsamer und in geringerem Maasse statt.

Die Phenylcitraconsäure verhält sich bei dieser Reaction wie die anderen Citraconsäuren und geht fast quantitativ in die Phenylmesaconsäure über.

Nach den Versuchen des Herrn Langworthy führt diese Methode auch bei der eigentlichen Citraconsäure rasch zum Ziel und ist zur Darstellung der Mesaconsäure der Salpetersäure-Methode bei weitem vorzuziehen. Da die Citraconsäure in reinem Chloroform aber viel schwerer löslich ist, als ihre Homologen, so wird sie besser in wenig reinen Aethers gelöst und diese Lösung mit soviel Chloroform versetzt, dass noch keine Abscheidung erfolgt. Zusatz von sehr wenig Bromlösung bewirkt dann, dass am Lichte in wenig Minuten mehr als 60 pCt. der Citraconsäure in Mesaconsäure umgewandelt sich abscheiden. Aus dem Filtrat haben wir ausser Mesaconsäure kleine Mengen von Citra- und Mesadibrombrenzweinsäure erhalten und zuletzt blieb ein gefärbter dickflüssiger Rückstand.

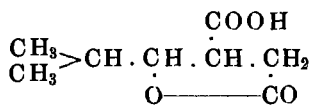
Dass bei dieser Umwandlung etwa gebildeter Bromwasserstoff gar keine Rolle spielt, haben wir dadurch direct bewiesen, dass wir in eine solche im Sonnenlicht stehende Citraconsäurelösung das eine Mal etwas Bromwasserstoffgas einleiteten, das andere Mal einige Tropfen rauchender Bromwasserstoffsäure hinzufügten und damit umschüttelten. Weder in dem einen, noch in dem andern Falle fand Abscheidung von Mesaconsäure statt. Ebenso wenig geschieht dies, wenn eine Lösung von reiner Citradibrombrenzweinsäure in Aether und Chloroform oder eine mit Citradibrombrenzweinsäure versetzte Citraconsäurelösung ins directe Sonnenlicht gesetzt wird. Die Er-

klärung, welche Wislicenus für diese Umwandlungsprocesse gegeben hat, kann danach wohl nicht länger aufrecht erhalten werden.

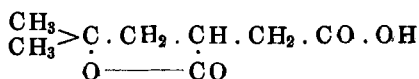
Bei völligem Ausschluss von Wasser und Licht hat auch die Citraconsäure nur sehr geringe Neigung, sich mit Brom zu verbinden. Lösungen, wie oben bereitet und mit der theoretischen Menge Brom versetzt, waren noch nach mehrwöchentlichem Stehen im Dunkeln sehr stark gefärbt. Als wir aber ein solches Gemisch während der ganzen letzten Herbstferien im Dunkeln stehen gelassen hatten, war Entfärbung eingetreten. Die Lösung war klar geblieben und Mesaconsäure war nicht entstanden. Weitaus das Hauptproduct war Citradibrombrenzweinsäure (68 pCt. der theoretischen Menge). Das Filtrat davon lieferte in verhältnissmässig geringer Menge einen dickflüssigen Rückstand, aus dem wir ausser Citradibrombrenzweinsäure keine reinen Körper isoliren konnten.

Beim Behandeln mit Natriumamalgam zeigen die Itaconsäuren einige Verschiedenheiten hinsichtlich der Leichtigkeit, mit welcher sie in die Homologen der Bernsteinsäure übergehen, aber unter geeigneten Versuchsbedingungen ist uns jetzt auch die Umwandlung der Teraconsäure in Isopropylbernsteinsäure und die der Isobutylitaconsäure in Isamylbernsteinsäure, welche wir früher nicht ausführen konnten, gelungen. Im Allgemeinen addiren in den isomeren Gruppen immer die Citraconsäuren am leichtesten, die Itaconsäuren am schwierigsten Wasserstoff. Die aus den drei isomeren Gliedern einer Gruppe entstehenden substituirten Bernsteinsäuren waren immer identisch.

Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure und nachheriges Kochen mit Wasser werden die Itaconsäuren in die isomeren Lactonsäuren (Paraconsäuren), aus welchen sie entstanden sind, zurückverwandelt. Nur die Isopropylitaconsäure macht hier eine bemerkenswerthe Ausnahme, indem sie, wie Herr Burwell fand, nicht in die ursprüngliche Isopropylparaconsäure



(Schmelzpt. 69—70°), sondern in eine damit isomere Lactonsäure (Schmelzpt. 141—143°) verwandelt wird, welcher sehr wahrscheinlich die Formel]



zukommt, da sie sich auch durch Oxydation der Isobutylbernsteinsäure mit übermangansaurem Kalium in stark alkalischer Lösung bildet. Die hier stattfindende Umlagerung ist ganz analog derjenigen,

die bei der Bereitung von tertiärem Butylalkohol aus Isobutylalkohol stattfindet. Die neue Lactonsäure, welche von Herrn Burwell eingehender untersucht worden ist, zeigt in ihrem chemischen Verhalten sehr interessante Verschiedenheiten von den Paraconsäuren.

Endlich haben wir auch in mehreren Gruppen (Isopropyl-, Isobutyl- und Hexyl-) das Verhalten der einzelnen Säuren beim Kochen mit Natronlauge studirt und sind dabei zu ganz übereinstimmenden Resultaten gelangt. Bei den Itaconsäuren findet eine Umwandlung in isomere Säuren nicht statt, sie bleiben, wenn man von der Bildung kleiner Mengen von Oxysäuren absieht, unverändert; die Citra- und Mesaconsäuren gehen in die Itaconsäuren über, die Citraconsäuren rasch, die Mesaconsäuren langsamer. Niemals konnten wir die Bildung der mit Wasserdämpfen flüchtigen und deshalb nicht zu übersehenden Citraconsäuren aus den beiden anderen Isomeren nachweisen.

Diese Resultate harmonirten nicht gut mit den Angaben von Delisle¹⁾ über das Verhalten der Citra- und Mesaconsäure gegen Natronlauge. Ich habe deshalb mit Herrn Langworthy die Delisle'schen Versuche in der Weise, wie unsere anderen ausgeführt waren, wiederholt und sie auch auf die von Delisle nicht untersuchte Itaconsäure ausgedehnt. In völliger Uebereinstimmung mit den oben erwähnten Resultaten hat sich dabei ergeben, dass aus keiner der beiden anderen Säuren Citraconsäure gebildet wird. Bei keinem der vielen Versuche erhielten wir eine mit Wasser flüchtige Säure. Die Citraconsäure selbst geht, wie Delisle richtig beobachtet hat, im Wesentlichen in Mesaconsäure über. Sie verhält sich demnach anders als ihre Homologen, aber die Ursache davon liegt nicht in der Citraconsäure selbst, sondern in der Itaconsäure. Diese Säure lagert sich nämlich, im Gegensatz zu ihren Homologen, beim Kochen mit Natronlauge in Mesaconsäure, wiewohl niemals vollständig, um. Es lässt sich nun durch kürzer dauerndes Kochen leicht nachweisen, dass die Citraconsäure zunächst, wie ihre Homologen in Itaconsäure übergeht, welche dann ihrerseits sich weiter in Mesaconsäure umlagert. Da nun die Mesaconsäure selbst, wie ihre Homologen, sich unter den nämlichen Verhältnissen in Itaconsäure verwandelt, so muss sich, ganz so wie bei den einbasischen Säuren, wenn das Kochen hinreichend lange fortgesetzt wird, ein Gleichgewichtszustand zwischen Itaconsäure und Mesaconsäure herstellen, einerlei mit welcher der drei Säuren der Versuch ausgeführt wird. Das zeigen unsere Versuche klar. Unter den von uns inne gehaltenen Bedingungen ist im Endproduct immer die Mesaconsäure sehr vorherrschend. Auch hier wird übrigens die Umlagerung augenscheinlich von der Bildung von Oxy-

¹⁾ Ann. d. Chem. 269, 74.

säuren beeinflusst, wenn nicht bewirkt, aber diese werden beim Ausschütteln mit Aether nicht mit aufgenommen und wir haben sie bis jetzt ebenso wenig wie Delisle isolirt. Wir schliessen nur auf ihr Vorhandensein, weil wir bei sehr sorgfältigen quantitativen Versuchen nach dem Kochen mit Natronlauge immer etwa 10 pCt. weniger Säure erhielten, als angewandt worden war. Bei den homologen Säuren werden auch diese Oxysäuren in Aether löslich und bei ihnen haben wir sie wiederholt unter Händen gehabt und auch analysirt.

7. St. Niementowski: Zur Kenntniss der Diazoamidoverbindungen.

[I. Mittheilung.]

(Vorgelegt in der Sitzung der math.-naturw. Klasse der Akademie der Wissenschaften in Krakau am 7. Juni 1892.)

(Eingegangen am 5. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Allgemein verbreitet ist die Meinung, dass bei der Einwirkung eines Moleküls salpetriger Säure auf ein Molekül irgend eines aromatischen Amidokörpers ausschliesslich Diazoverbindungen entstehen. Ich habe in manchen Fällen trotz der Anwendung einer genügenden, ja sogar überschüssigen Menge salpetriger Säure die Entstehung der Diazoamidoverbindungen beobachtet.

Den Praktikern scheint die Thatsache schon längst bekannt zu sein, dass die Bildung der Diazoamidoverbindungen besonders leicht in neutral oder nur schwach sauer reagirenden Lösungen verläuft. Bei Gegenwart grösserer Mengen freier Mineralsäuren entstehen gewöhnlich glatt Diazoverbindungen.

Die Regel hat indess mehrere Ausnahmen, — demnach ist die Acidität der Lösung nicht der einzige hier in Betracht kommende Factor. Die chemische Natur des Amidokörpers übt auch gewissen Einfluss auf den Verlauf der Reaction aus.

Aus dem bis jetzt erforschten, leider noch sehr dürftigen Material ergibt sich als wahrscheinlich, dass die Entstehung der Diazoamidoverbindungen von denjenigen Amidokörpern unter sonst gleichen Reactionsbedingungen begünstigt ist, die einen neutralen oder nur wenig ausgesprochenen chemischen Charakter besitzen; während die Amine von stark basischen Eigenschaften, oder solche, die stark saure Gruppen, wie z. B. COOH, am Kohlenstoffkern enthalten, — Diazoverbindungen liefern.